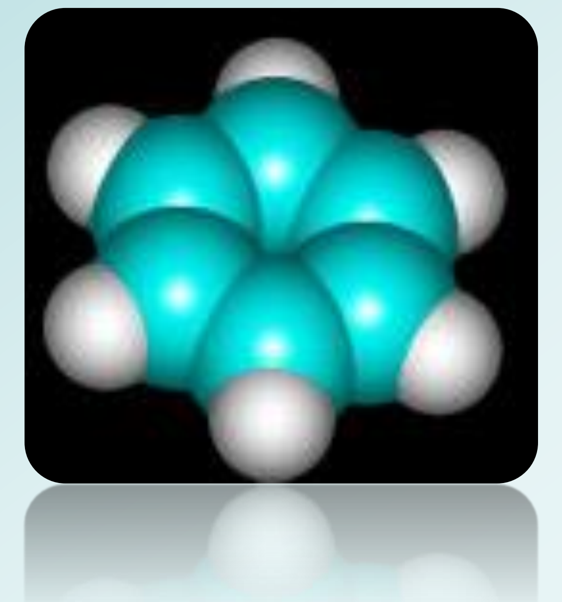


Загадка бензола

профессор СПбГУ,
доктор химических наук
Карцова Анна Алексеевна

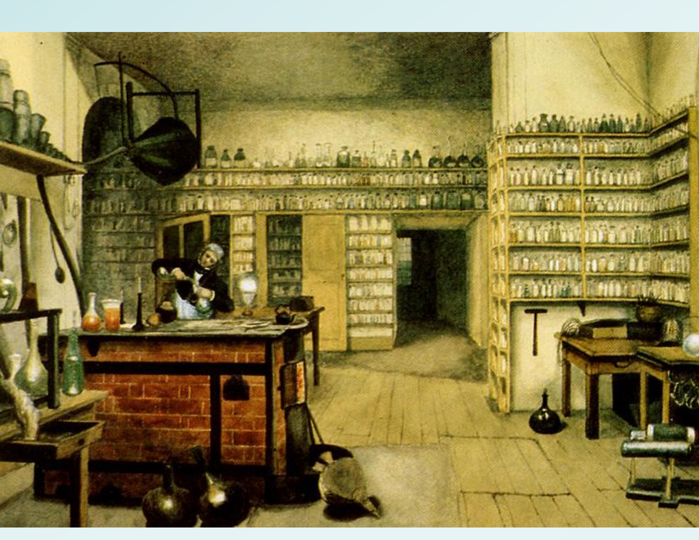
Санкт-Петербург
2010



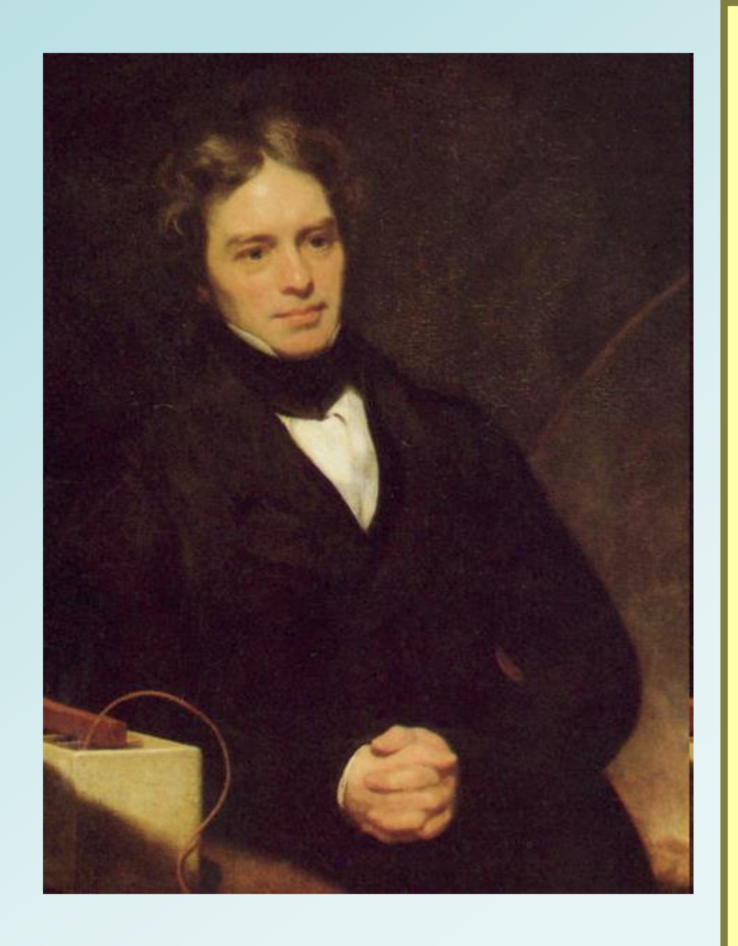
1825 г. **Майкл Фарадей**

из светильного газа C_6H_6

«карбюрированный водород»







Майкл Фарадей
(1791 - 1867)

- Английский физик и химик,
- член Лондонского королевского общества.
- Один из основателей количественной электрохимии.

1823 г. впервые получил
жидкие хлор,
сероводород,
оксид углерода(IV),
аммиак,
оксид азота(IV).

1825 г.- открыл бензол, изучил его физические и химические свойства.

- Положил начало исследованиям каучука.

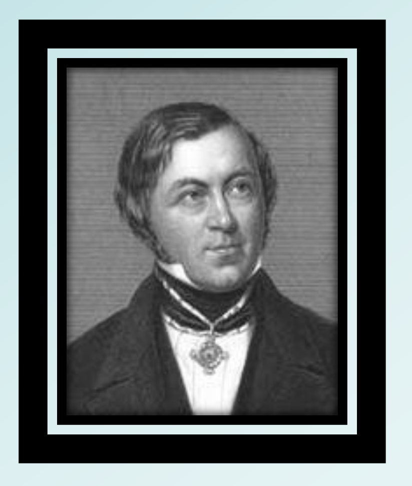
1833 - 1836 гг. - установил количественные законы электролиза.



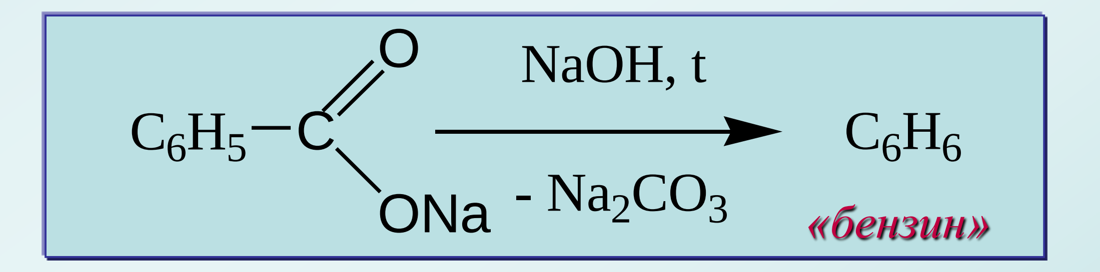
1825 г. **Майкл Фарадей**

из светильного газа C_6H_6

«карбюрированный водород»



Митчерлих



О. Лоран ***«фенол»***

(греч. ***«файно»*** - «освещать»)

C_6H_5 – ***«фенил»***

Либих - ***«бензол»***

Бензол. Физические свойства

Бесцветная, летучая жидкость

Температура кипения +80 °С

Плотность 0,86 г/см^3

$T_{пл}$ = +5,5^0 С C_6H_6

$T_{пл}$ (толуола) = - 95^0 С $C_6H_5{-}CH_3$

Горит коптящим пламенем

«С»=93%

Характерный запах!



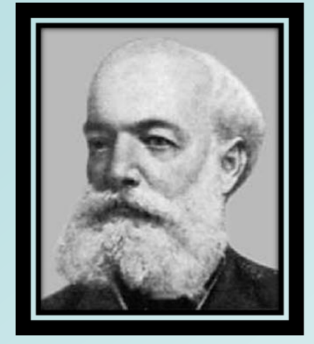
«…Я сидел и писал учебник, но работа продвигалась плохо. Я подвинул мое кресло к камину и задремал. Снова атомы запрыгали перед моими глазами… Длинные цепи иногда тесно группировались и поворачивались подобно змеям.

Но что это? Одна из змей ухватила свой собственный хвост. И эта фигура завертелась перед моими глазами, как бы насмехаясь надо мной. Как от вспышки молнии, я пробудился.

Остаток ночи я провел, обдумывая следствие из гипотезы …»

А. Кекуле

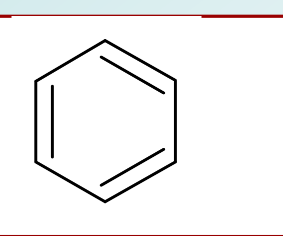
1845 г. Структурные формулы бензола



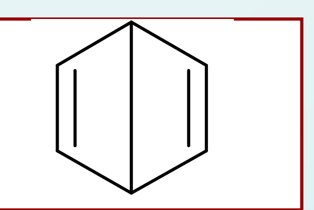
Август Кекуле (1829-1896) Немецкий химик органик. Предложил в *1865 г.* структурную формулу бензола

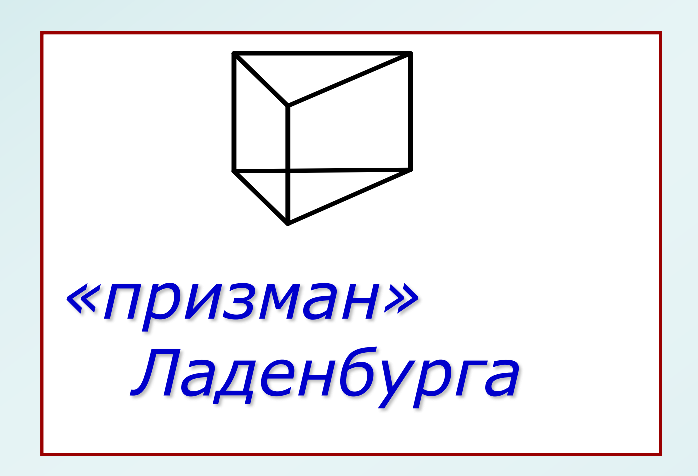
1865 г.

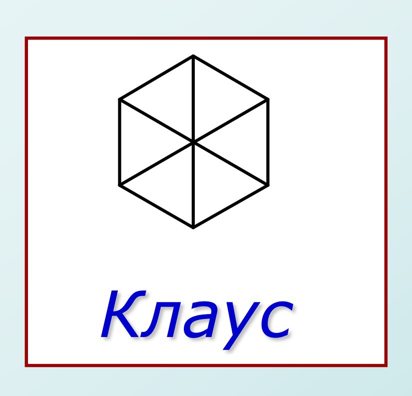
Кекуле



Бензол Дьюара

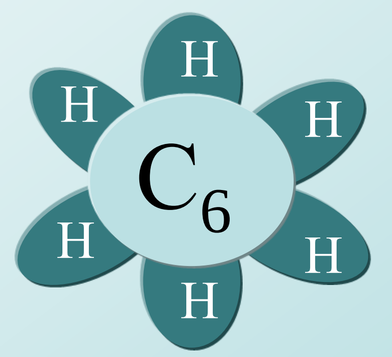


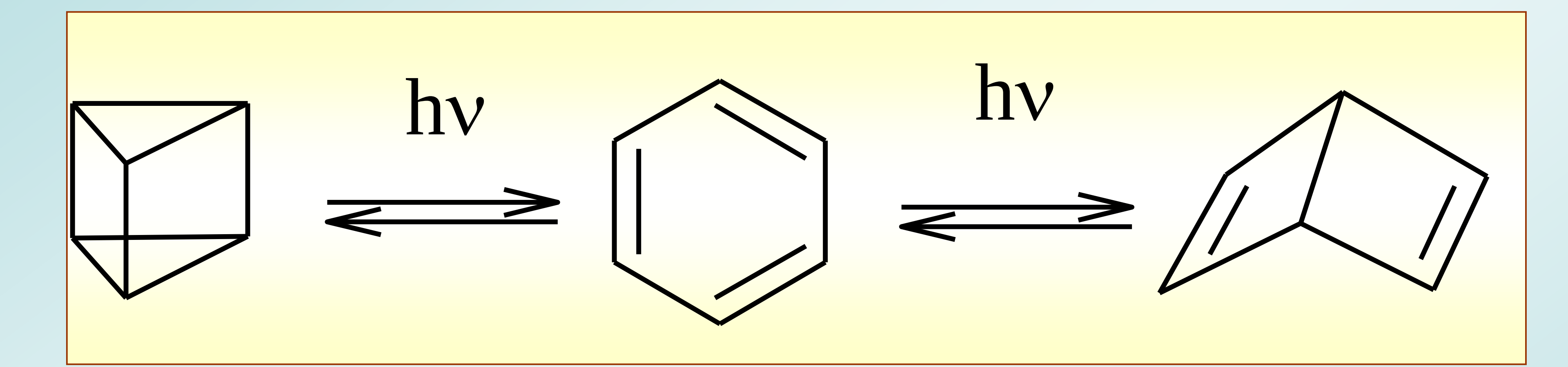






1861 г. Лошмидт




hν
hν

1865 г. А. Кекуле

C_nH_{2n-6}

Формула Кекуле и ее противоречивость

против!

1. + Br_2 (H_2O) (no reaction)

2. + $KMnO_4$ (H_2O) (H_2SO_4) (no reaction)

3. X, X (1,2-disubstituted benzene — two Kekulé forms)

за!

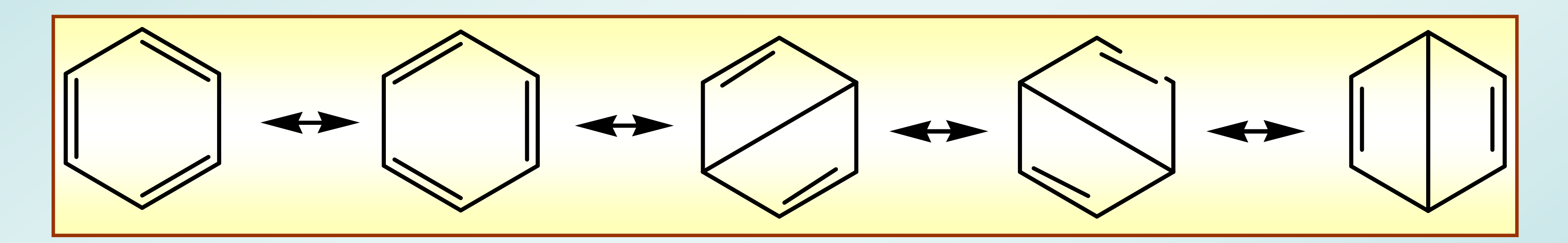
1. 3 HC≡CH $\xrightarrow{C_{акт}, 500\ ^oC}$ benzene

2. benzene $\xrightarrow[- H_2O_2]{O_3, H_2O, Zn}$ 3 OHC–CHO

3. benzene + $3H_2$ $\xrightarrow{Ni, 180\ ^oC}$ cyclohexane

Электронное и пространственное строение бензола

Л. Полинг. Теория резонанса



Строение молекулы бензола

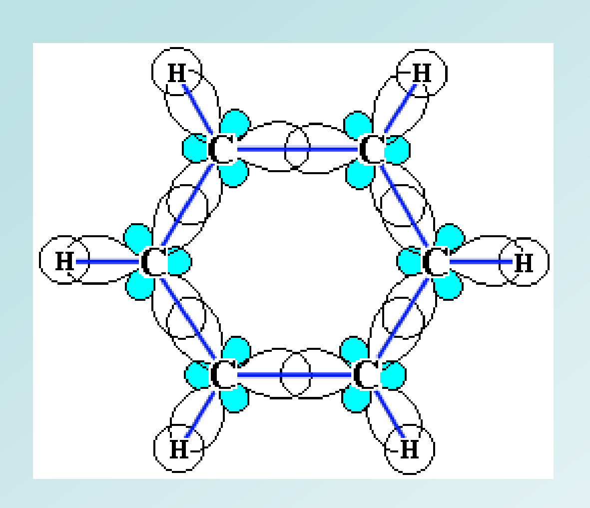


Схема образования **σ-связей** в молекуле бензола с участием sp^2 – гибридных орбиталей атомов углерода

Длина С-С связи 0,140 нм

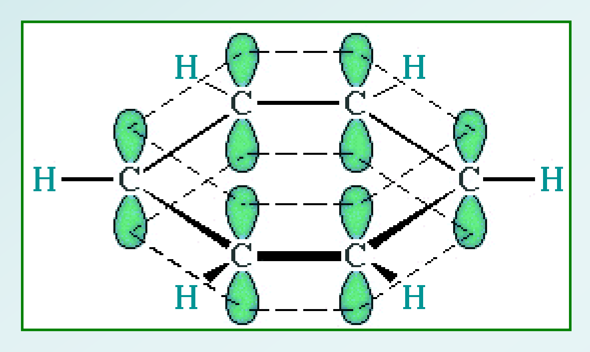
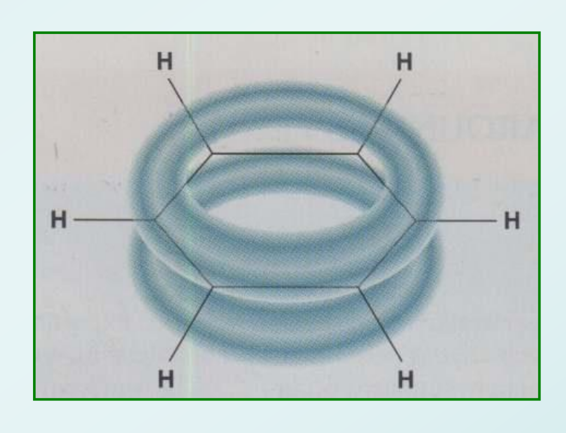
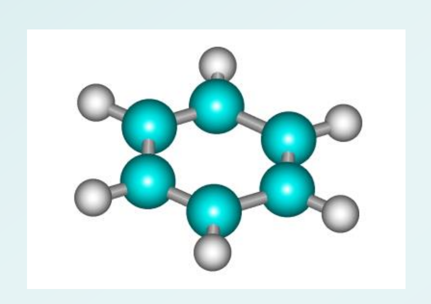
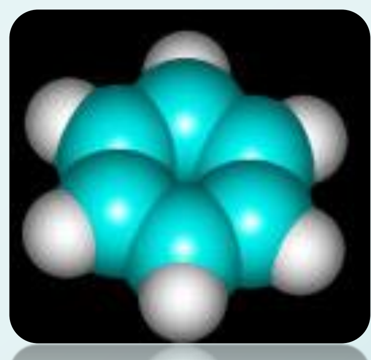


Схема образования π-связей в молекуле бензола

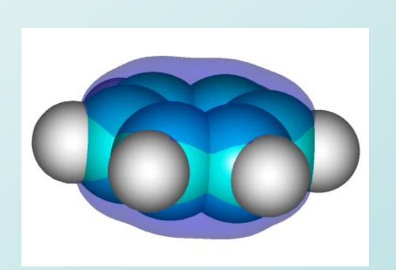


Делокализация электронной плотности в молекуле бензола





Модели молекул бензола: шаростержневая (слева) и масштабная (справа)



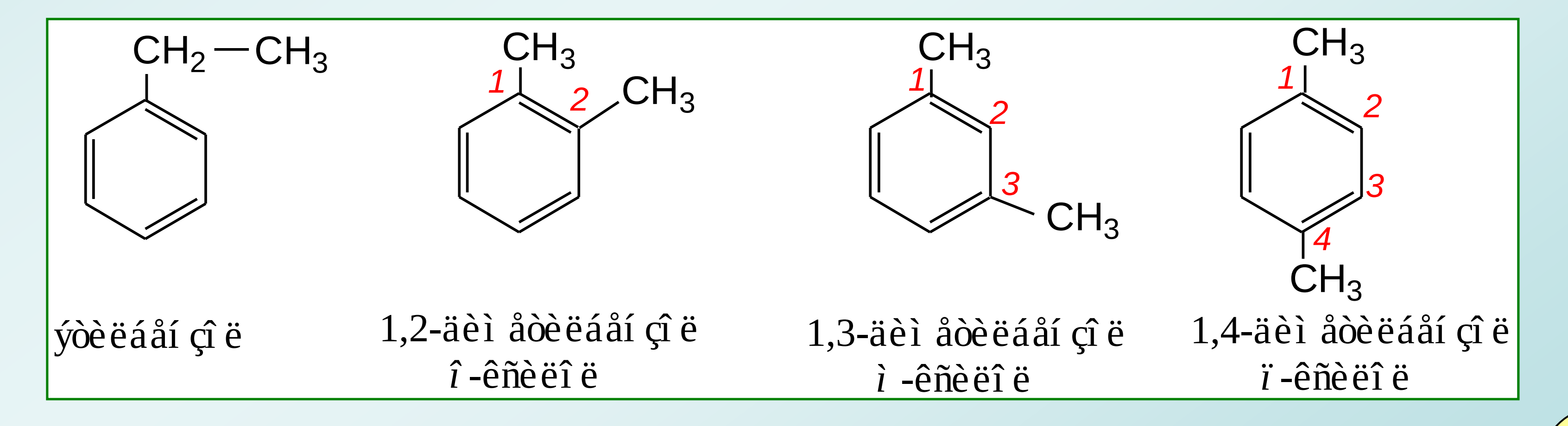
Масштабная модель молекулы бензола с обозначением делокализованного 6π-электронного облака

$-$

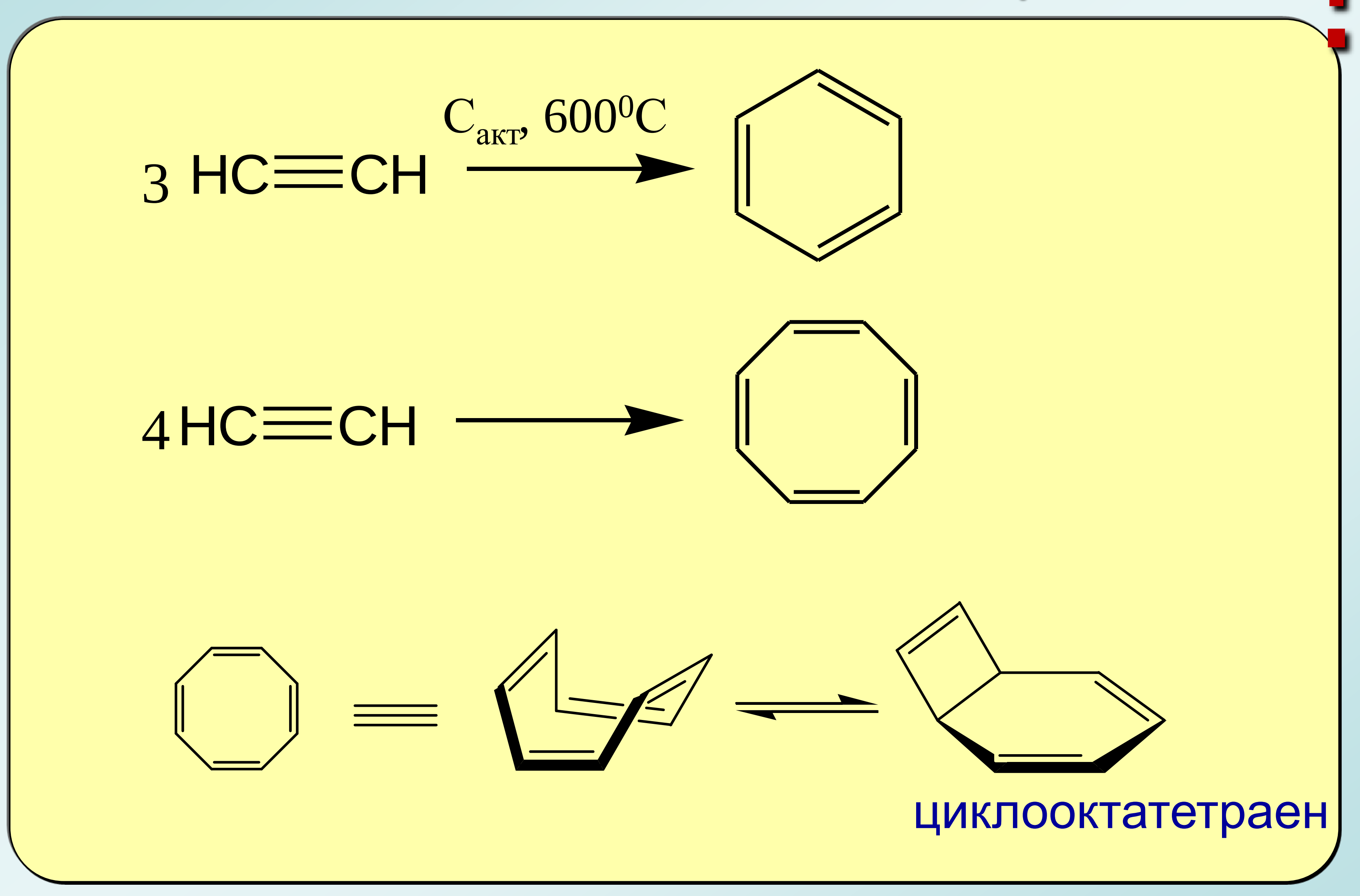
ô åí èë-

$-CH_2-$

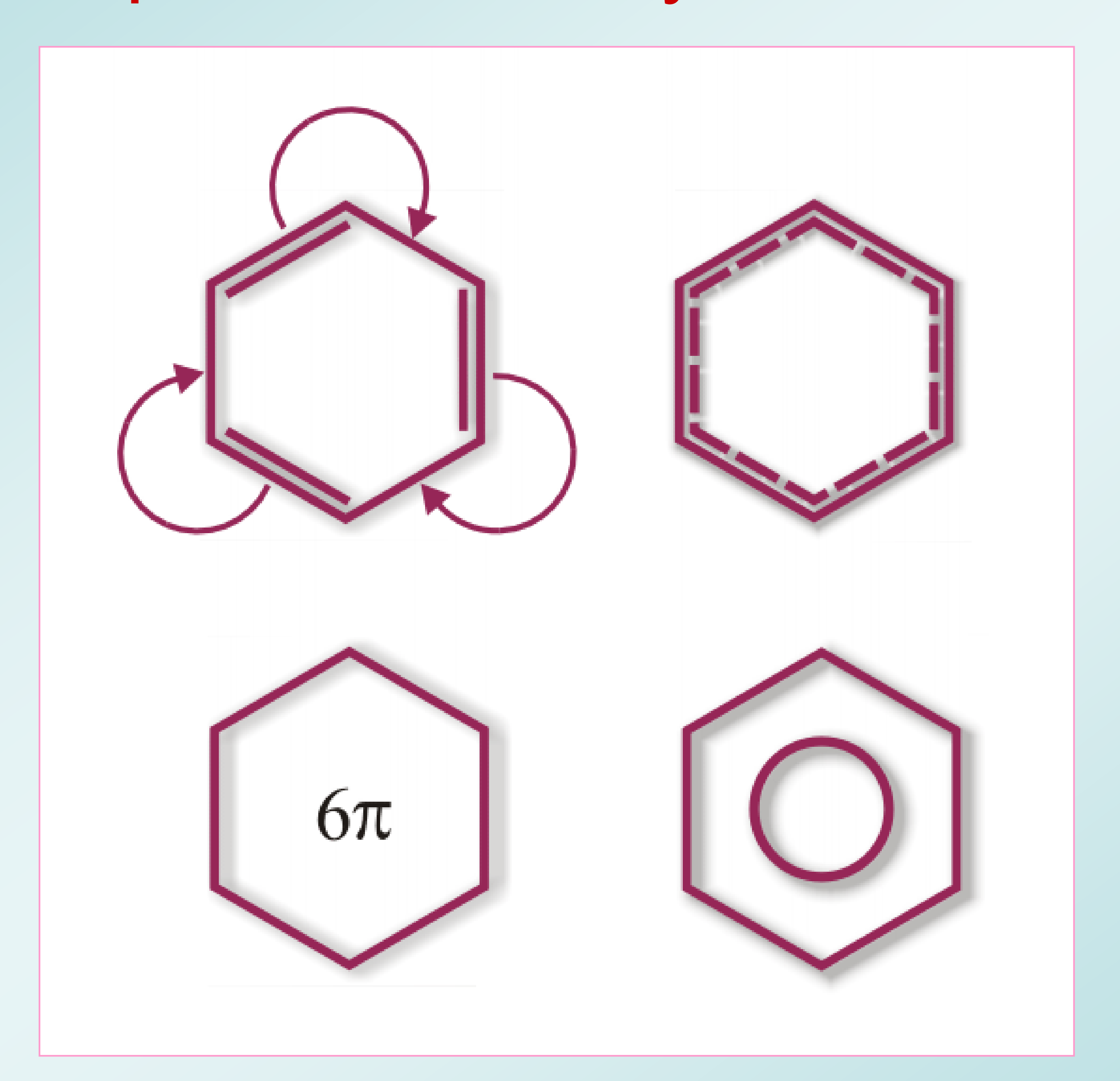
áåí çèë-



Новая проблема?



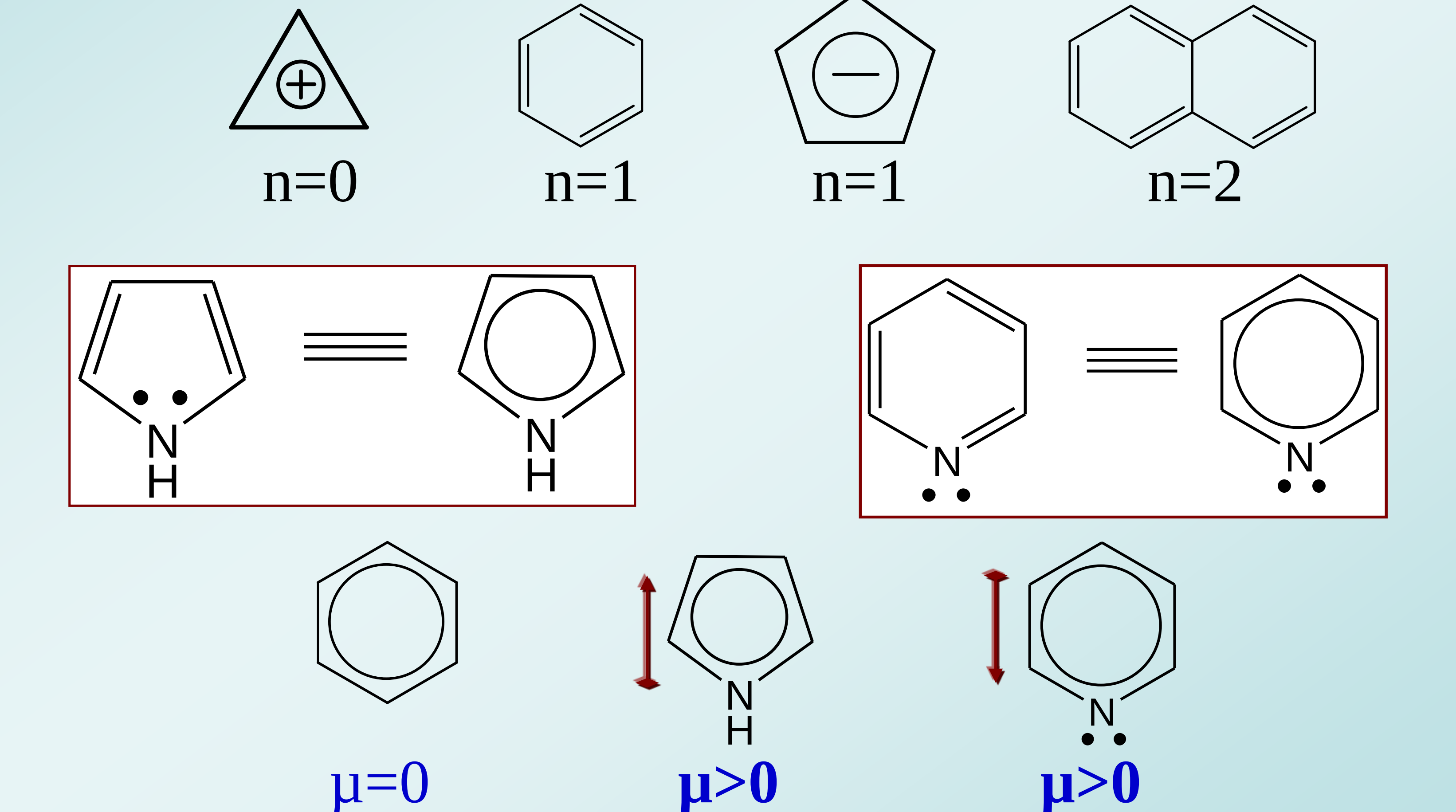
Строение молекулы бензола



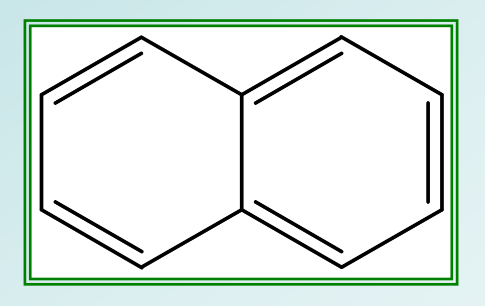
Ароматичность

Правило Хюккеля

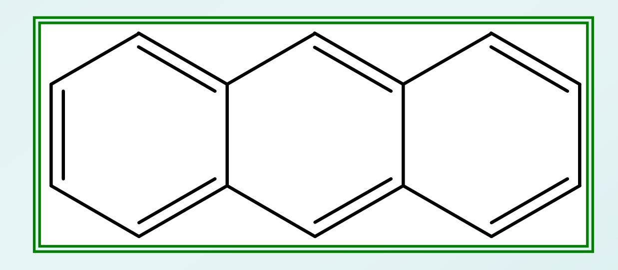
Циклические плоские сопряженные полиеновые системы, содержащие (4n+2) делокализованных π-электронов, где n=0,1,2,3 и т.д.



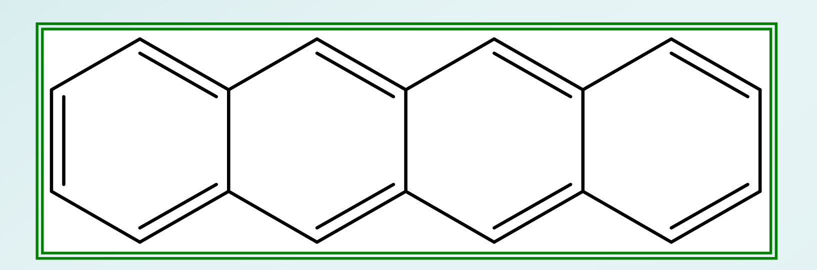
Конденсированные ароматические структуры



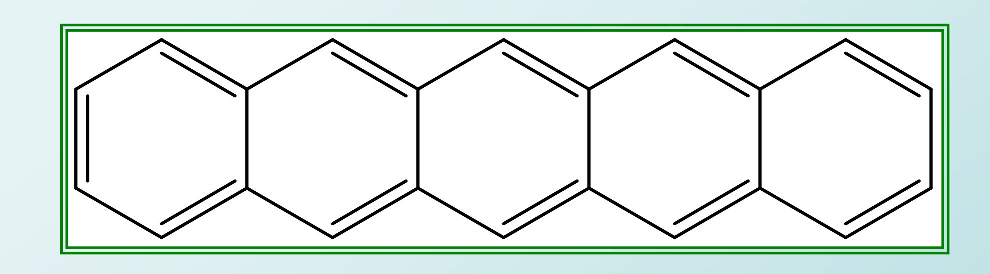
Нафталин



Антрацен

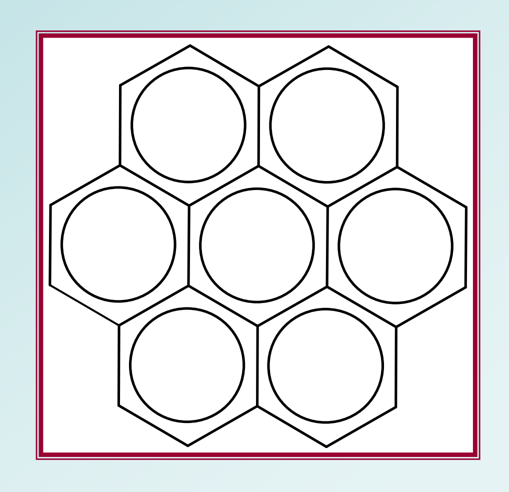


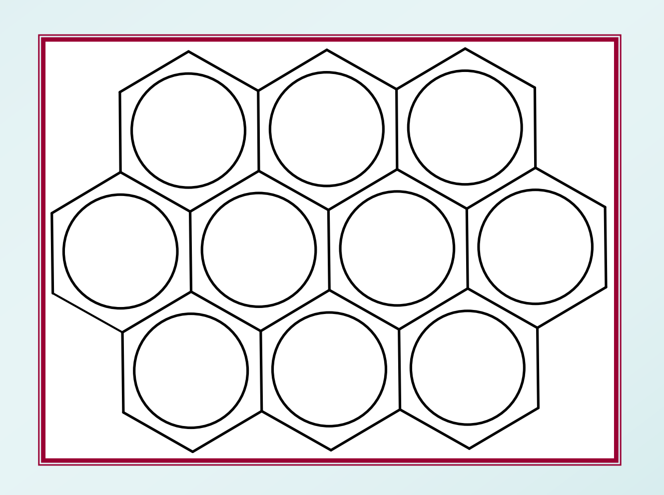
Тетрацен

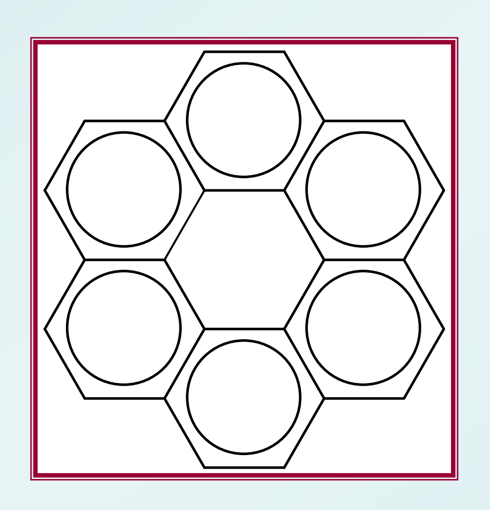


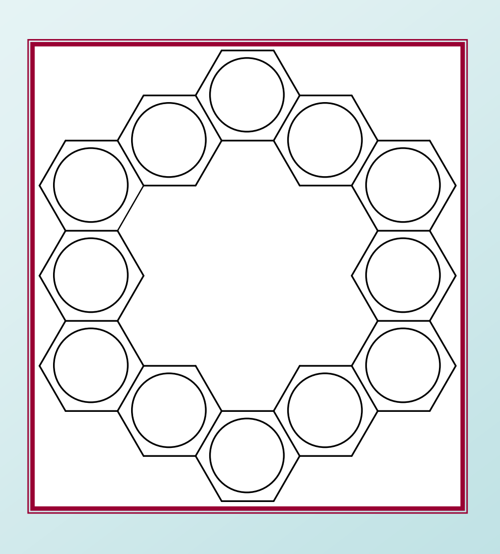
Пентацен

Циркуллены





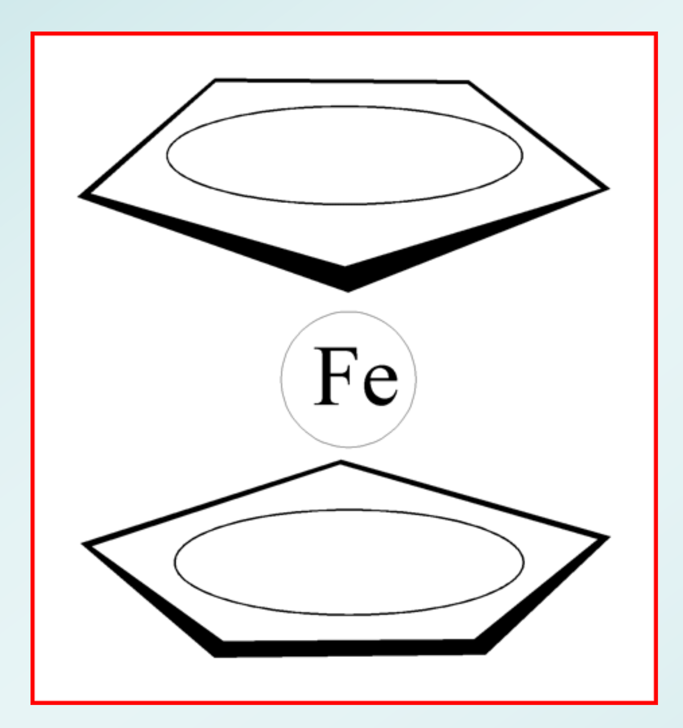


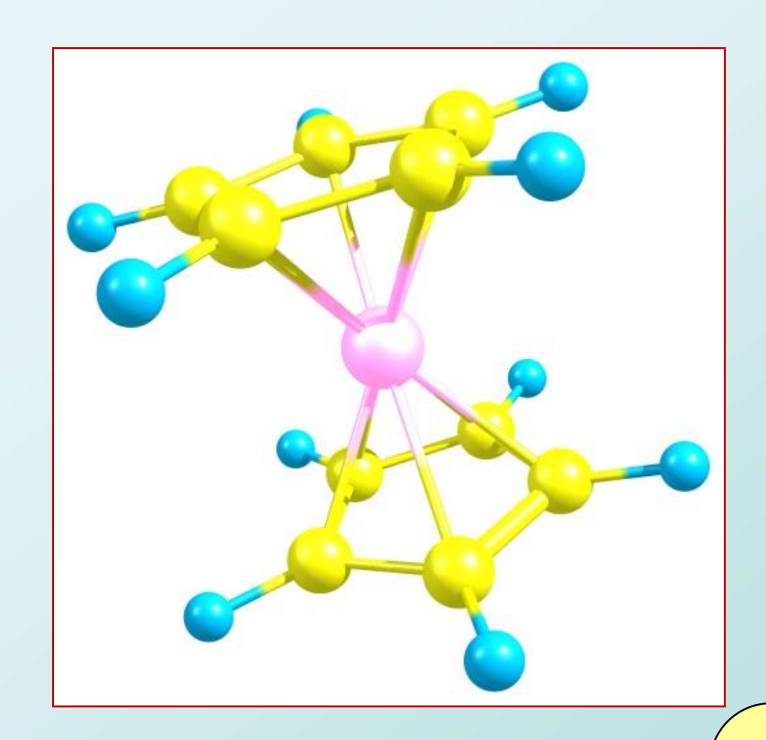


Кекулен

Молекула «бутерброд»

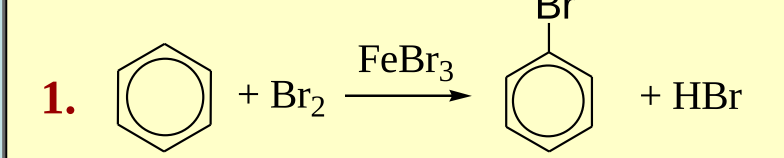
Ферроцен используют для получения ферроцерона – лекарственный препарат при лечении заболеваний, вызванных дефицитом железа в организме.





Дициклопентадиенилжелезо

Химические свойства бензола



1. $C_6H_6 + Br_2 \xrightarrow{FeBr_3} C_6H_5Br + HBr$

2. $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4(k)} C_6H_5NO_2 + H_2O$

3. $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH_3 + HCl$

4. $C_6H_6 + H_3C{-}C(=O)H \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5{-}C(=O)CH_3 + HCl$

5. $C_6H_6 + H_2SO_4\ (k) \rightleftharpoons C_6H_5SO_3H + H_2O$

---

1. $C_6H_5CH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_5CHBrCH_3 + HBr$ (α)

2. $C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{h\nu} C_6H_6Cl_6$ (Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl)

3. $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{Ni,\ t} C_6H_{12}$

$$Br{-}Br + FeBr_3 \longrightarrow [\overset{\delta+}{Br}\cdots\overset{\delta-}{Br}\cdots FeBr_3] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Br^+ + [FeBr_4]^-$$

H Br

Br ⊕ Br ⊕ + H ⊕ H ⊕ Br Br +

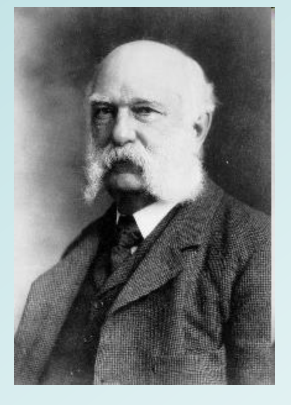
$$H^+ + [FeBr_4]^- \longrightarrow HBr + FeBr_3$$

Реакция алкилирования

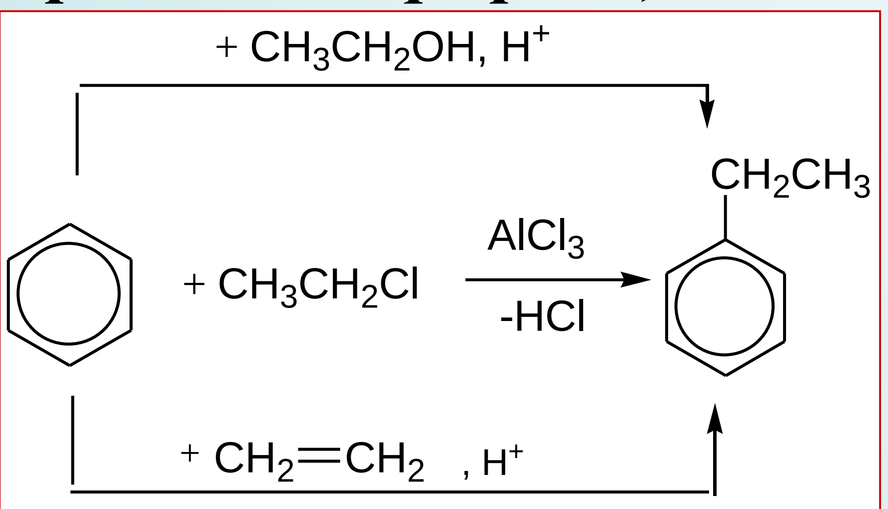
(Реакция Фриделя — Крафтса)



Шарль Фридель (1832-1899)



Джеймс Мейсон Крафтс (1839-1917)

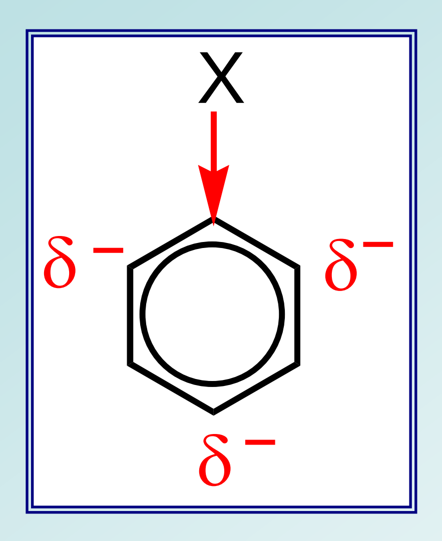


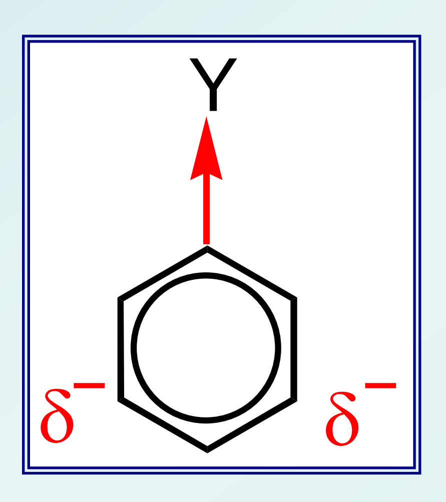
$$C_6H_6 + CH_3CH_2CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 + HCl$$

$$CH_3CH_2CH_2Cl + AlCl_3 \rightleftharpoons CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 + [AlCl_4]^-$$

$$CH_3CH_2\overset{\oplus}{C}H_2 \rightleftharpoons CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3$$

$$C_6H_6 + CH_3\overset{\oplus}{C}HCH_3 \longrightarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 + H^+$$





***X*:**

а) R-, -OH, -NH$_2$, -NHR, -NR$_2$, -OR

б) F-, Cl-, Br-, I-

***орто- ,пара-* ориентанты**

***Y*:**

R- - NO$_2$, -COOH, -C=O, -SO$_3$H

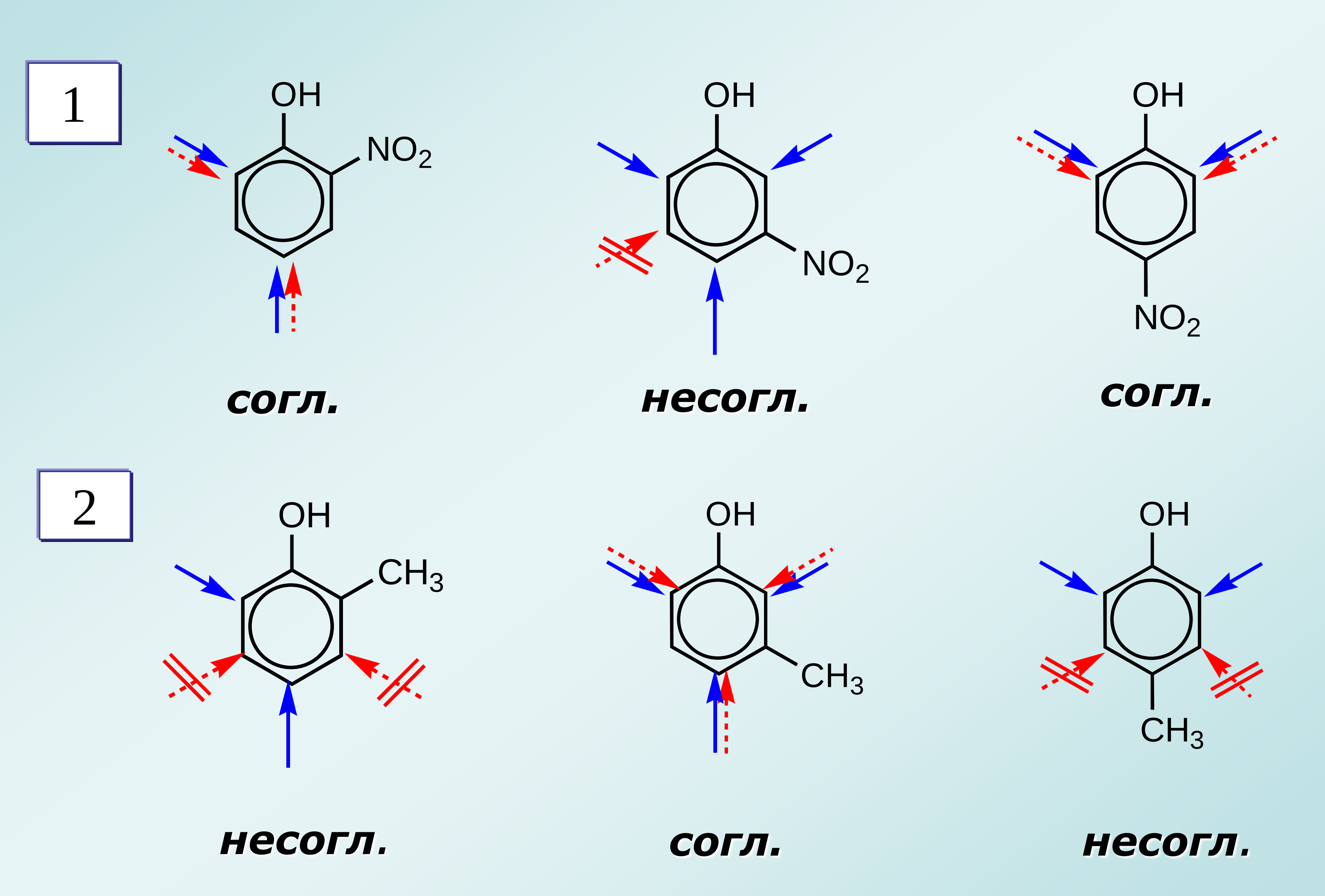
H

***мета-* ориентанты**

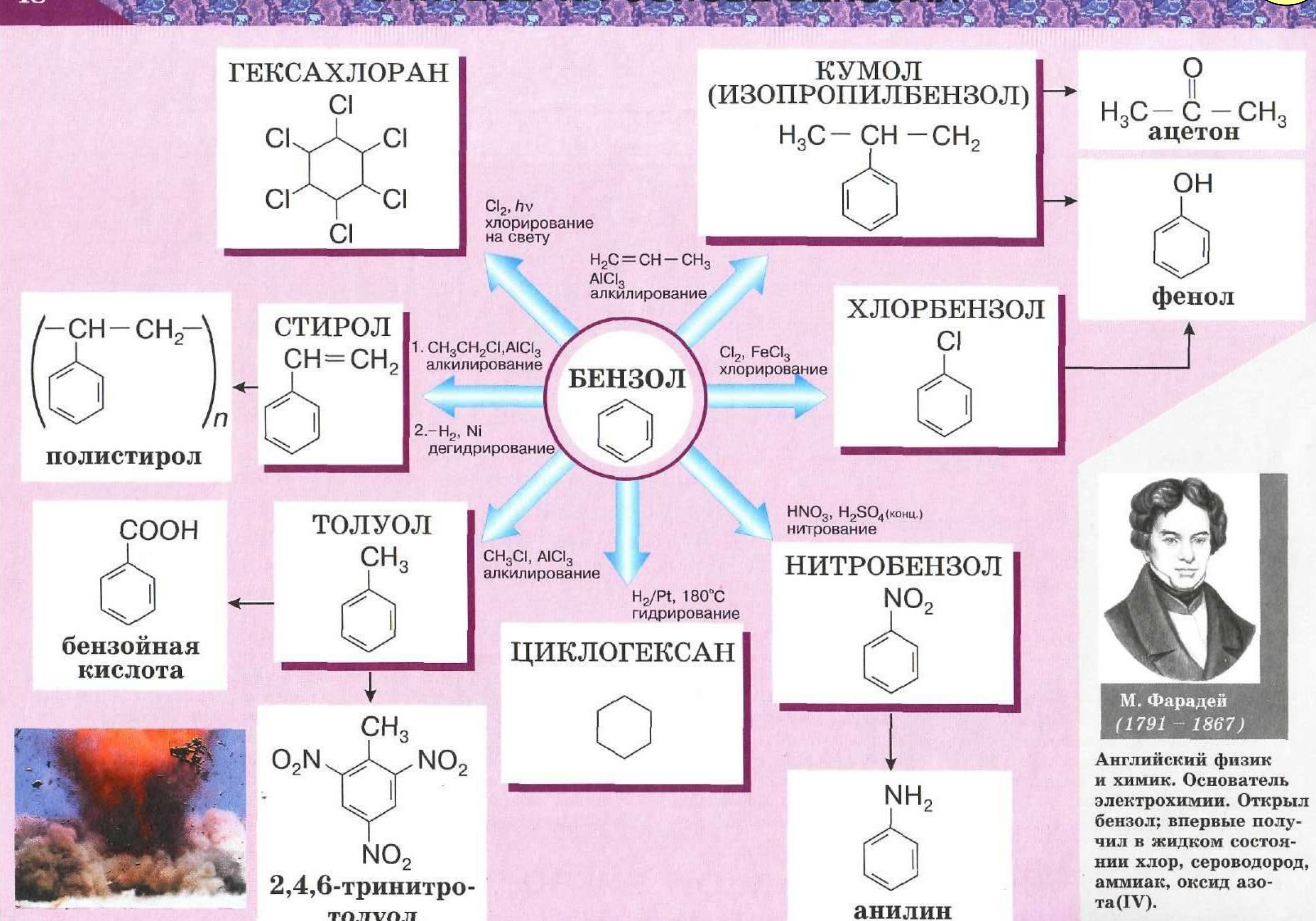
$$2\,C_6H_5CH_3 + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{FeBr_3} o\text{-}BrC_6H_4CH_3 + p\text{-}BrC_6H_4CH_3$$

$$C_6H_5NO_2 + HNO_3\,(k) \xrightarrow[-\ H_2O]{H_2SO_4(k),\ t} m\text{-}C_6H_4(NO_2)_2$$

Согласованная и несогласованная ориентация

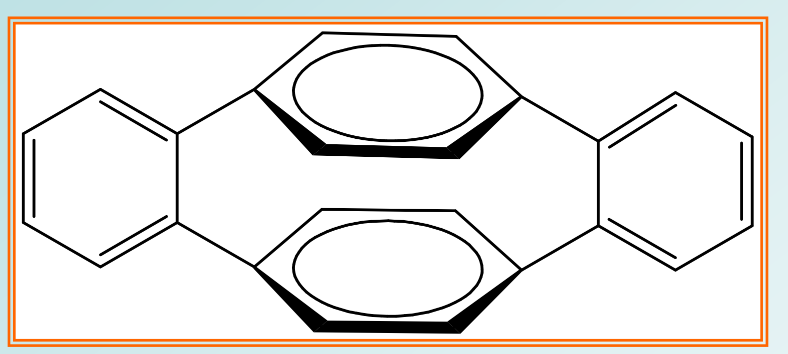


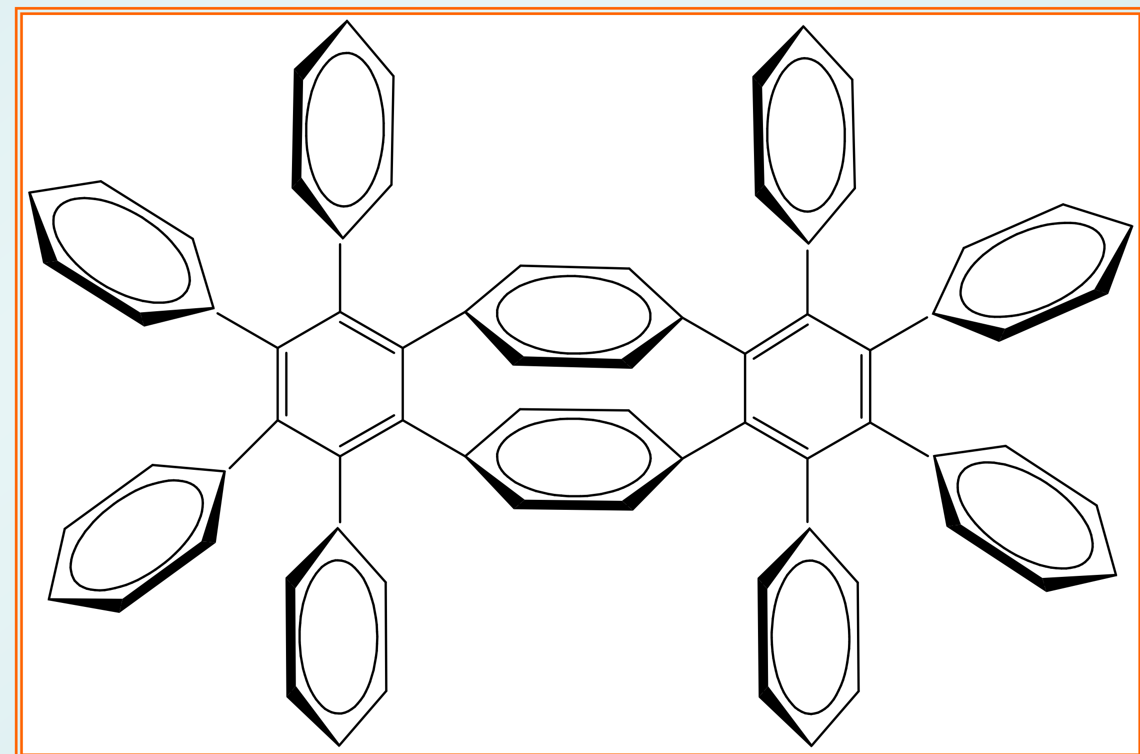
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛА



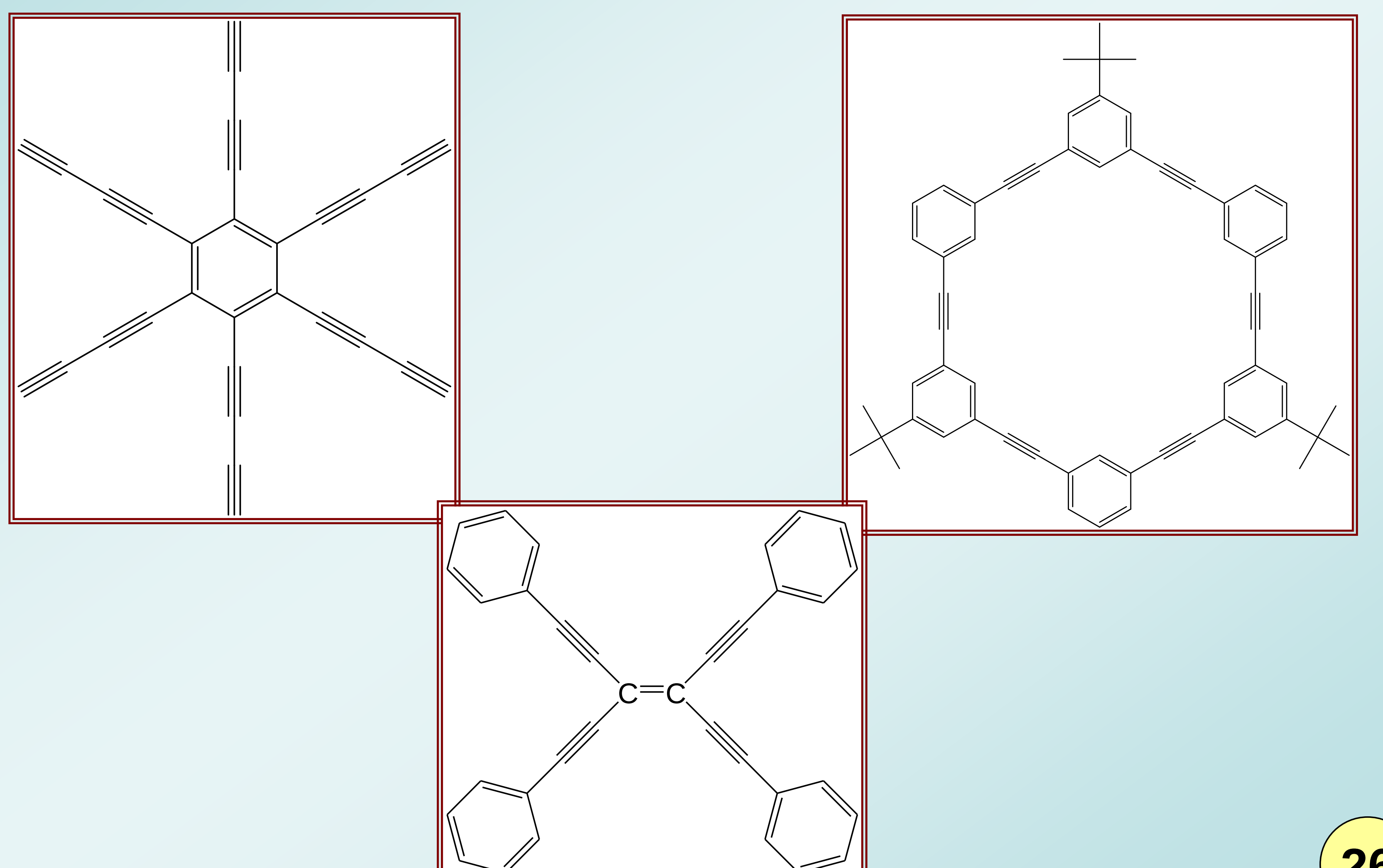
Английский физик и химик. Основатель электрохимии. Открыл бензол; впервые получил в жидком состоянии хлор, сероводород, аммиак, оксид азота(IV).

Циклофаны

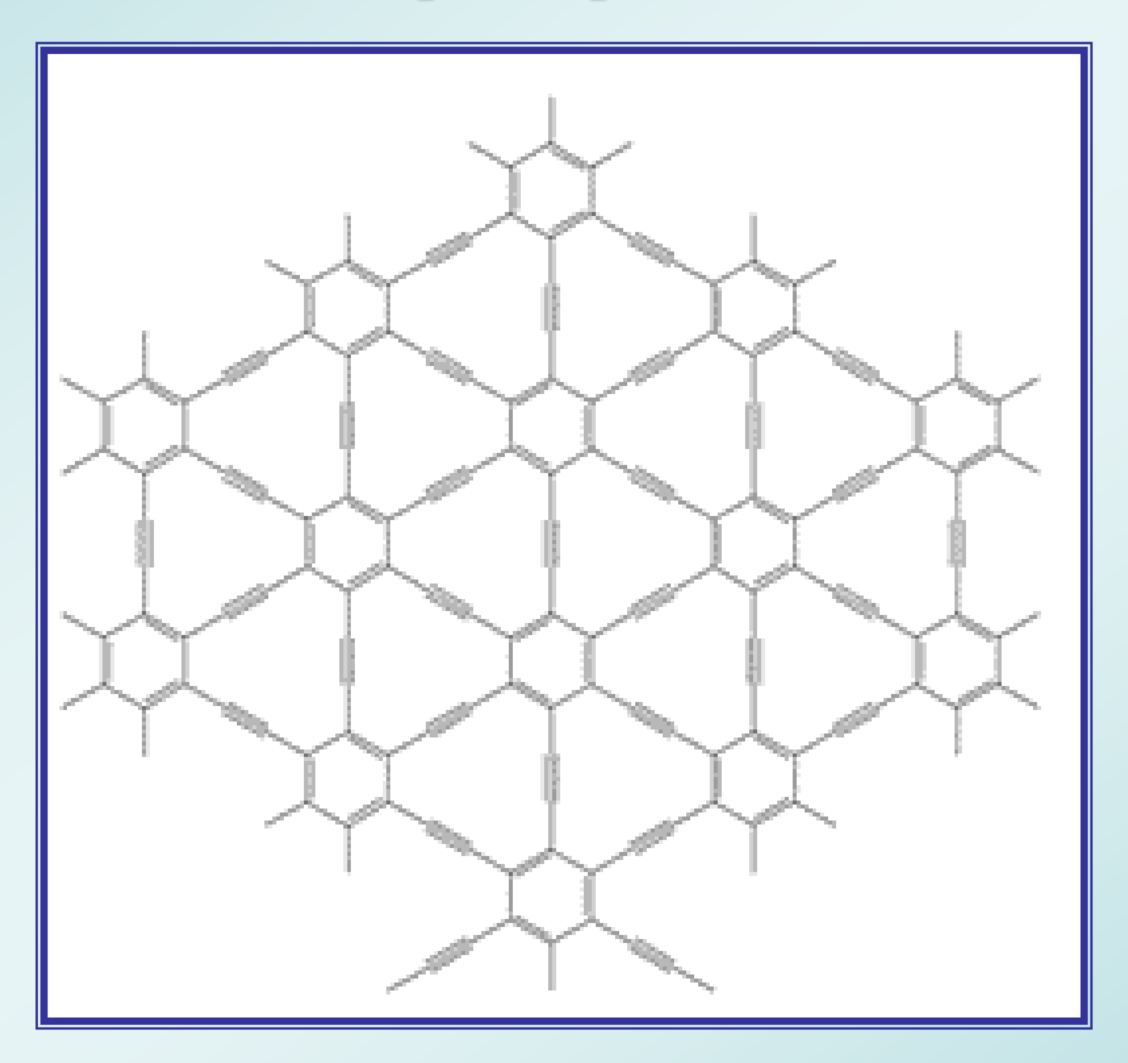




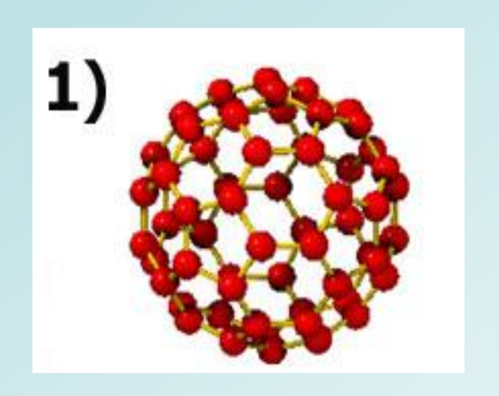
Высокосопряженные системы



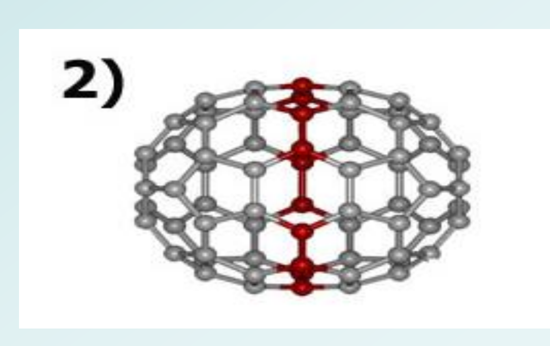
Графин



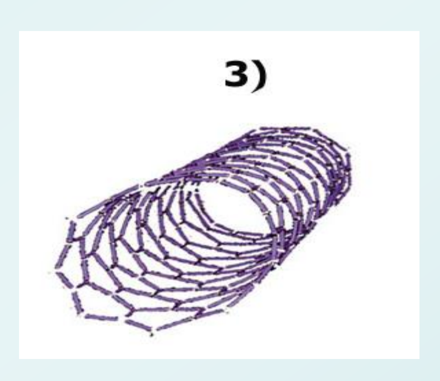
Основные типы фуллероидных наночастиц



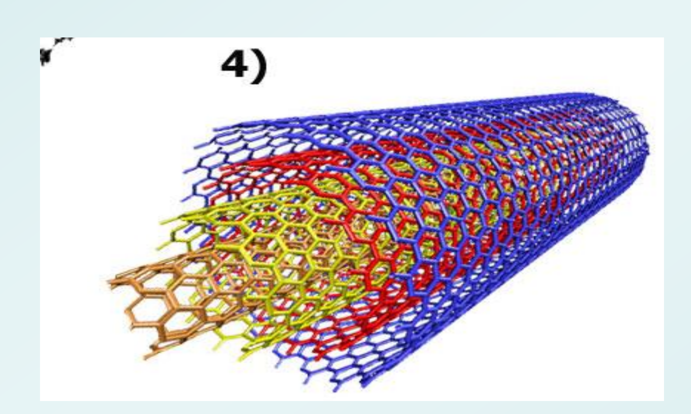
Фуллерен С-60
(0,67 nm)



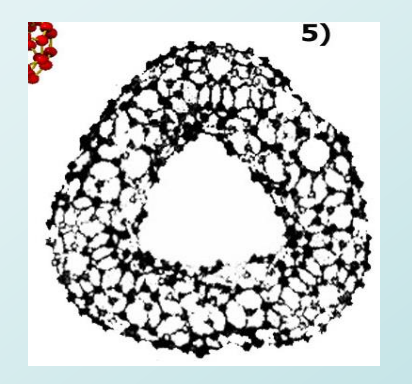
Фуллерен С-70
(o,69 nm)



Однослойные углеродны
нанотрубки (диаметр 1 nr



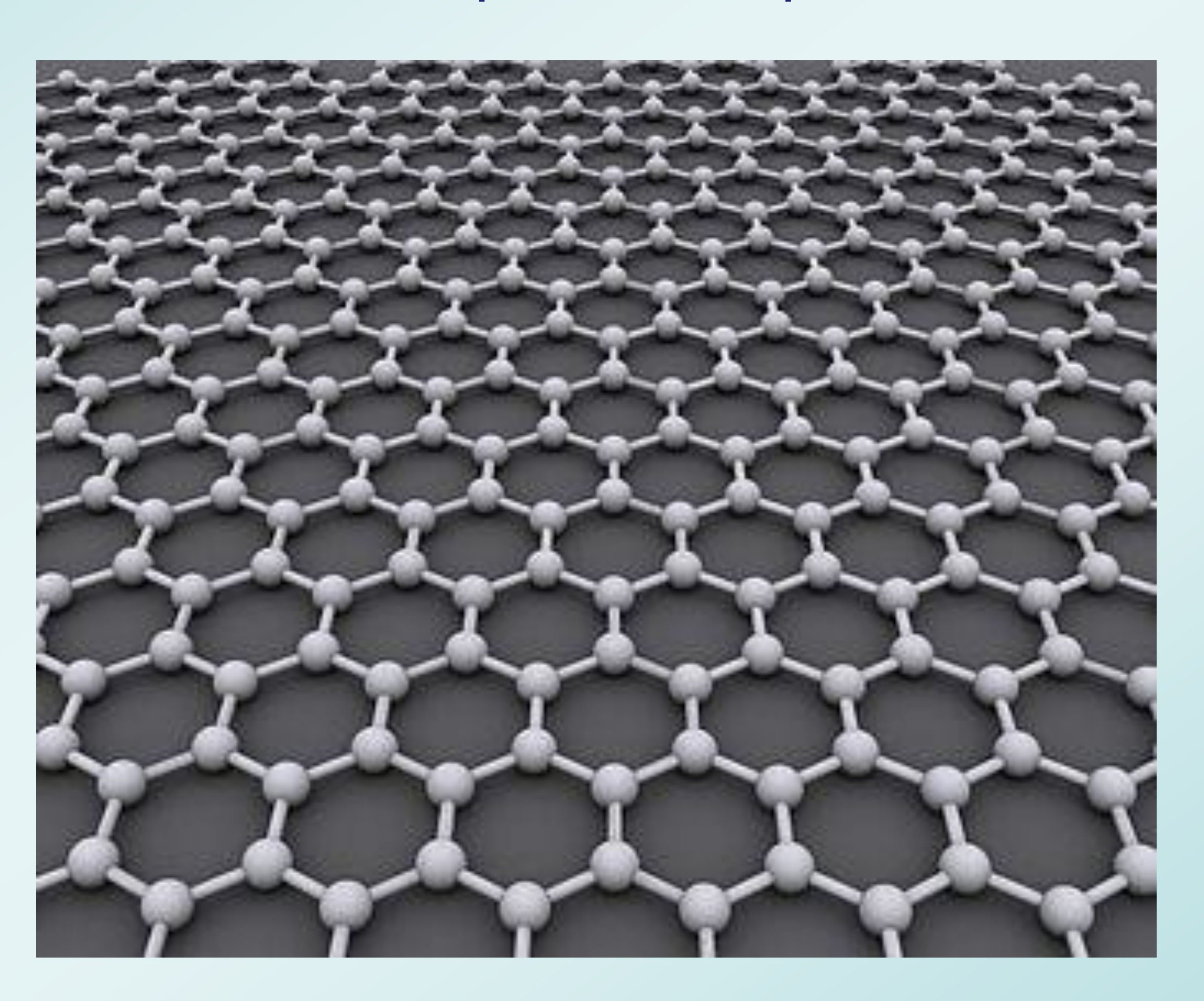
Многослойные углеродные
нанотрубки (диаметр 6-60 nm)



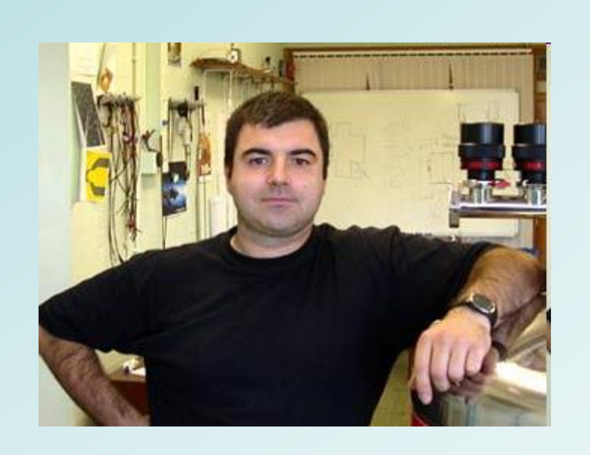
Астралены
(средний размер – 45 nm)

Графен

Нобелевская премия по физике, 2010 г.



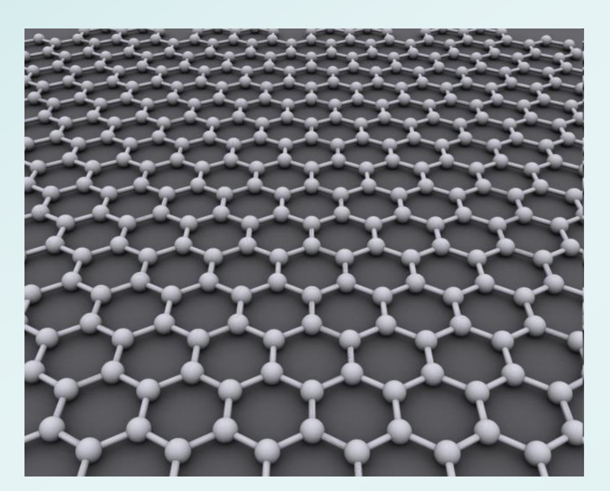
2010 г. – Нобелевская премия по физике за открытие и исследование **графена -** двумерной формы углерода.



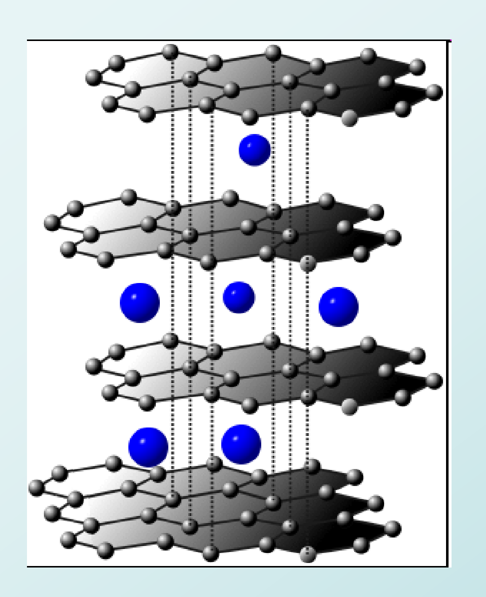
Константин Сергеевич Новосёлов



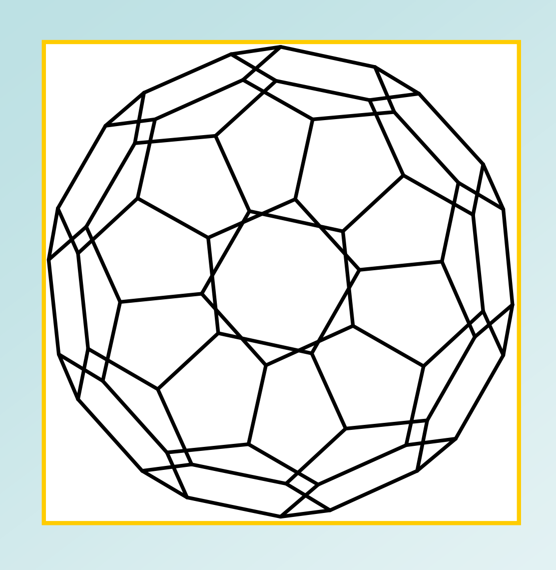
Андрей Гейм

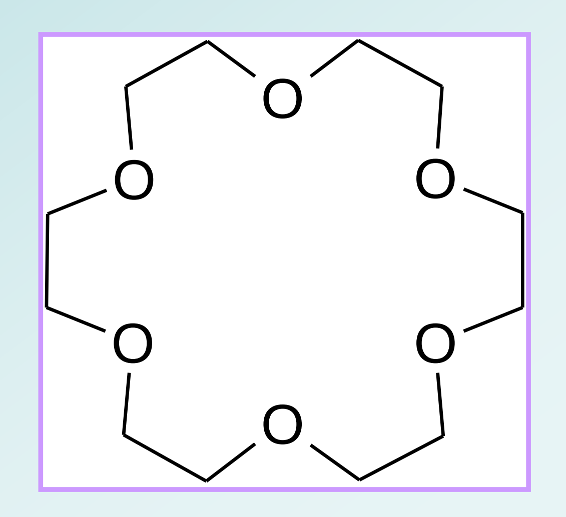


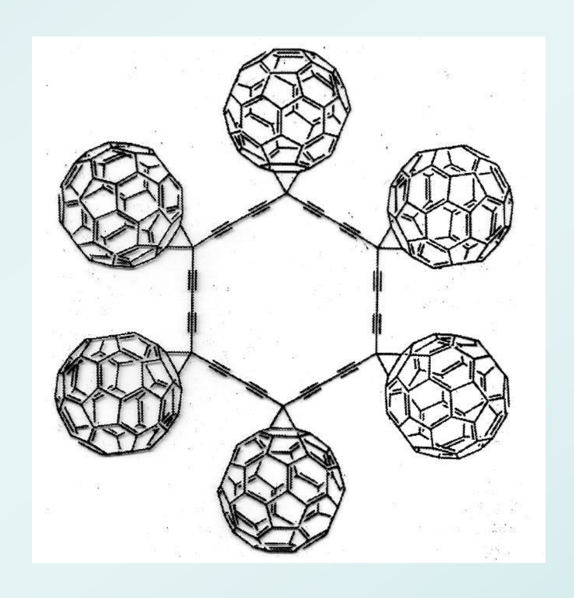
Идеальная кристаллическая структура графена представляет собой гексагональную кристаллическую решётку.

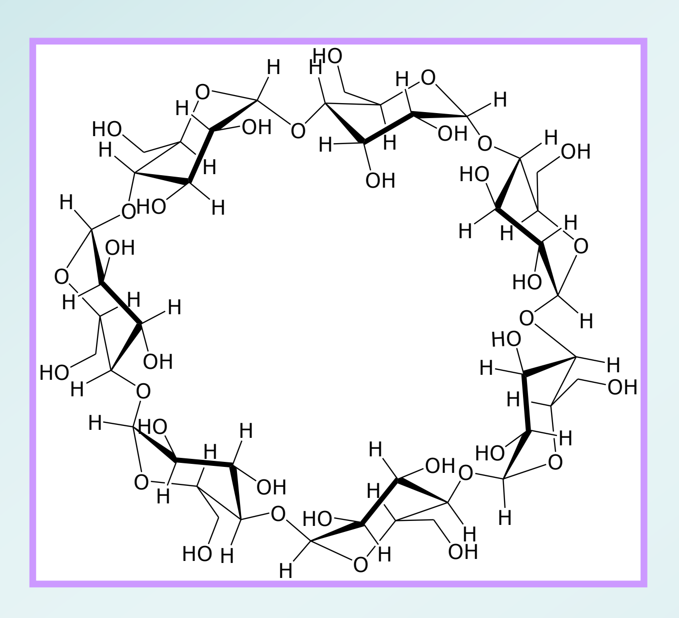


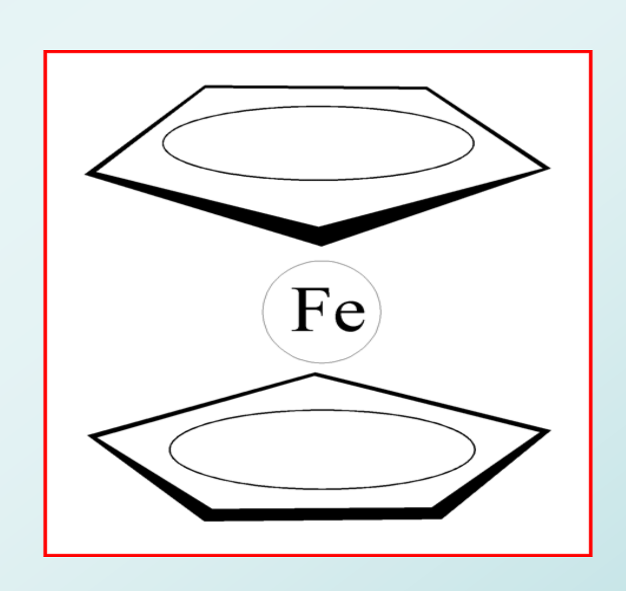
Слои интеркалированного графита можно легко отделить друг от друга.

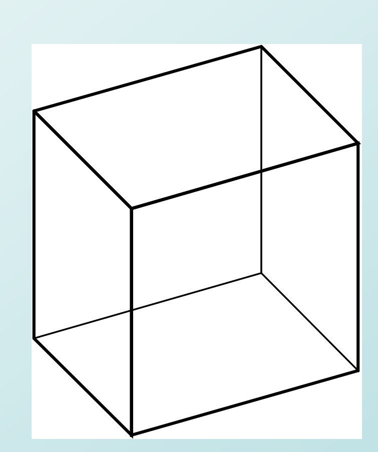



O
O
O
O
O
O






Fe




Спасибо за
внимание!